

51

Int. Cl. 2:

C 07 D 249/08

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behördeneigentlich

DE 27 35 872 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 35 872

21

Aktenzeichen: P 27 35 872.1

22

Anmeldetag: 9. 8. 77

43

Offenlegungstag: 16. 2. 78

30

Unionspriorität:

29 30 31

10. 8. 76 V.St.v.Amerika 713308 27. 4. 77 V.St.v.Amerika 791632

54

Bezeichnung: 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende fungizide Mittel

71

Anmelder: Janssen Pharmaceutica N.V., Beerse (Belgien)

74

Vertreter: Vossius, V., Dr.; Vossius, D., Dipl.-Chem.; Hiltl, E., Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Heeres, Jan, Vosselaar; Backx, Leo J.J., Arendonk; Mostmans, Joseph A., Antwerpen (Belgien)

DE 27 35 872 A 1

VOSSIUS · VOSSIUS · HILF
PATENTANWÄLTE

2735872

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 88 · PHONE: (089) 47 40 75
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 8-29453 VOPAT D

9. AUG. 1977

5 u.Z.: M 293
Case: JAB 215

JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.
Beerse, Belgien

10 " 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende fungizide Mittel "

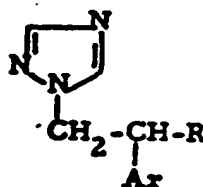
Priorität: 10. August 1976, V.St.A., Nr. 713 308
27. April 1977, V.St.A., Nr. 791 632

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole der allgemeinen Formel I

20



(I)

in der Ar einen Phenyl-, Mono-, Di- oder Trihalogenphenyl-,
25 niederen Alkylphenyl-, niederen Alkoxyphenyl-, Nitrophenyl-,
Cyanphenyl- oder Trifluormethylphenylrest bedeutet und R
einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cyclo-
alkyl-, Cycloalkyl-nieder-alkyl-, niederen Alkenyl-, Aryl-

809807/0761

ORIGINAL INSPECTED

- 1 nieder-alkyl-, Aryloxy-nieder-alkyl- oder einen Rest der
Formel: $-O-R^1$ darstellt, in der R^1 einen Alkylrest mit 1 bis
10 Kohlenstoffatomen, einen niederen Alkenyl-, niederen Alki-
nyl- oder Aryl-nieder-alkylrest bedeutet, wobei der Arylrest
5 eine Phenyl-, Naphthalenyl- oder substituierte Phenylgruppe
ist und die letztgenannte substituierte Phenylgruppe 1 bis 3
Substituenten aus der Reihe der Halogenatome, Cyan-, Nitro-
oder Phenylgruppen, niederen Alkyl- oder niederen Alkoxyreste
aufweist, mit der Maßgabe, daß bei mehr als einem Substituen-
10 ten nur einer davon eine Cyan-, Nitro- oder Phenylgruppe ist,
und deren physiologisch verträgliche Säureadditionssalze.
2. 1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutyl]-1H-1,2,4-triazol
und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.
- 15 3. 1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol
und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.
4. 1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-4-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol
20 und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.
5. 1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)- hexyl]-1H-1,2,4-triazol
und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.
- 25 6. 1- $\sqrt{4}$ -(4-Chlorphenyl)-2-(4-methylphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-
triazol und seine physiologisch verträglichen Säureadditions-
salze.

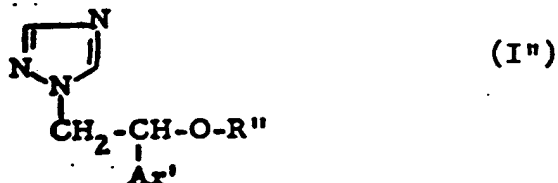
- 1 7. 1-[4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-butyl]-1H-
1,2,4-triazol und seine physiologisch verträglichen Säure-
additionssalze.
- 5 8. 1-[2-(2,4-Dibromphenyl)-hexyl]-1H-1,2,4-triazol und
seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.
9. 1-[2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-butyl]-1H-
1,2,4-triazol und seine physiologisch verträglichen Säure-
10 additionssalze.
10. 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-heptyl]-1H-1,2,4-triazol und
seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.
- 15 11. 1-[2-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-
triazol und seine physiologisch verträglichen Säureadditions-
salze.
12. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I'

20



- 25 in der Ar' eine Dichlorphenyl- oder Dibromphenylgruppe bedeu-
tet und R' einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,
einen Cycloalkyl- oder 2-Propenylrest darstellt,
und deren physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

13. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I"

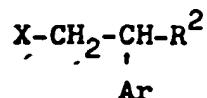


in der Ar' eine Dichlorphenyl- oder Dibromphenylgruppe bedeutet und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine 2-Propenyl- oder 2-Propinylgruppe darstellt, und deren physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

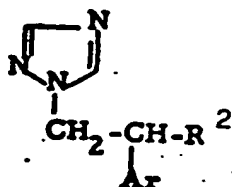
14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
(a) eine Verbindung der Formel II



oder deren Alkalimetallsalz mit einer Verbindung der Formel



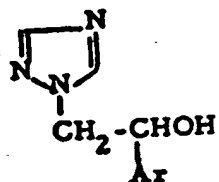
in der R² dieselbe Bedeutung wie R mit Ausnahme des Rests: -O-R¹ hat und X eine reaktive Esterfunktion ist, z.B. ein Halogenatom, eine Methansulfonyl- oder 4-Methylbenzolsulfonylgruppe, unter Erwärmen in einem geeigneten polaren organischen Lösungsmittel, vorzugsweise bei Rückflußtemperatur, zu einer Verbindung der Formel I-a umsetzt:



(I-a)

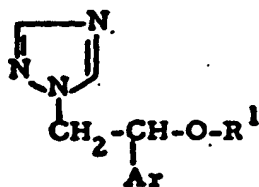
oder

(b) eine Verbindung der Formel IV



(IV)

oder deren Alkalimetallsalz mit einer Verbindung der Formel XR^1 , in der R^1 und X die vorstehende Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel I-b O-alkyliert:



(I-b)

gegebenenfalls die in den Stufen (a) oder (b) erhaltenen Produkte in physiologisch verträgliche Säureadditionssalze überführt und gegebenenfalls die Verbindungen der Formel I in die optischen Isomeren auftrennt.

15. Fungizide Mittel, enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 1 und einen inerten Trägerstoff.

9. AUG. 1977

5 u.Z.: M 293
Case: JAB 215

JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.
Beerse, Belgien

10 " 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende fungizide Mittel "

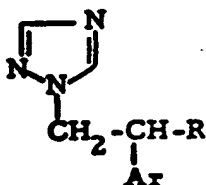
15 Die Erfindung betrifft neue 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole mit fungizider und pflanzenwuchsregulierender Wirkung.

Fungizid wirksame und pflanzenwuchsregulierende Imidazol- und Triazolderivate sind bereits bekannt; vgl. z.B.

20 US-PSen 3 717 655, 3 658 813, 3 927 017, 3 821 394, 3 897 438 und 3 647 814..

Von diesen bekannten Triazolderivaten unterscheiden sich die Verbindungen der Erfindung durch die Art der substituierten Äthyl-Seitenkette in der 1-Stellung des Triazolkerns, während der Hauptunterschied zu den Imidazolderivaten in dem
25 Ersatz der Imidazolgruppe durch die 1H-1,2,4-Triazolgruppe zu sehen ist.

1 Gegenstand der Erfindung sind 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole der allgemeinen Formel I



(I)

5 in der Ar einen Phenyl-, Mono-, Di- oder Trihalogenphenyl-, niederen Alkylphenyl-, niederen Alkoxyphenyl-, Nitrophenyl-, Cyanphenyl- oder Trifluormethylphenylrest bedeutet und R
 10 einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl-, Cycloalkyl-nieder-alkyl-, niederen Alkenyl-, Aryl-nieder-alkyl-, Aryloxy-nieder-alkyl- oder einen Rest der Formel: $-\text{O}-\text{R}^1$ darstellt, in der R^1 einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen niederen Alkenyl-, niederen
 15 Alkinyl- oder Aryl-nieder-alkylrest bedeutet, wobei der Arylrest eine Phenyl-, Naphthalenyl- oder substituierte Phenylgruppe ist und die letztgenannte substituierte Phenylgruppe 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe der Halogenatome, Cyan-, Nitro- oder Phenylgruppen, niederen Alkyl- oder niederen Alkoxyreste aufweist, mit der Maßgabe, daß wenn mehr als ein Substituent vorhanden ist, nur einer davon eine Cyan-, Nitro- oder Phenylgruppe ist,
 20 und deren physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

25 Die Alkylreste R und R^1 umfassen geradkettige und verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie die Methyl-, Äthyl-, 1-Methyläthyl-, 1,1-Dimethyläthyl-, Propyl-, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl-,

- 8 -

- 1 Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl- und Decylgruppe.

Unter "niederen Alkylresten" werden geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden, wie z.B. die Methyl-, Äthyl-, 1-Methyläthyl-, Propyl-, 1-Methyl-

- 5 propyl-, 2-Methylpropyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppe.

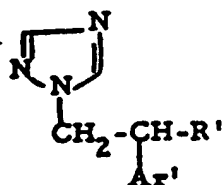
Unter "niederen Alkenylresten" werden geradkettige oder verzweigte ungesättigte Alkenylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden, wie z.B. die 2-Propenyl-, 1-Methyl-2-propenyl-, 2-Butenyl-, 3-Butenyl-, und 2-Hexenylgruppe.

- 10 Unter "Cycloalkylresten" werden cyclische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden, wie z.B. die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppe.

Die "Halogenatome" beziehen sich auf Halogene mit einem Atomgewicht von weniger als 127; d.h. auf Chlor-, Brom-,

- 15 Fluor- und Jodatome.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) haben die Formel (I')



(I')

20

in der Ar' eine Phenyl-, Mono- oder Dihalogenphenyl- oder Methylphenylgruppe bedeutet und R' einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl-, niederen Alkenyl-,
 25 Arylmethyl- oder Aryläthylrest darstellt, wobei der Arylrest vorzugsweise eine Phenyl-, Halogenphenyl-, Methylphenyl- oder Methoxyphenylgruppe ist.

- 4 -
- 9 -

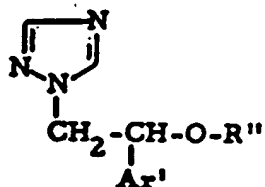
- 1 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I') bei denen Ar' eine Phenyl-, Chlorphenyl-, Fluorphenyl-, Bromphenyl-, Dichlorphenyl-, Dibromphenyl- oder Methylphenylgruppe ist, wobei die Dichlor- und Dibromphenylgruppe am
- 5 meisten bevorzugt sind, und R' einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl- oder 2-Propenylrest bedeutet, wobei Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und die 2-Propenylgruppe am meisten bevorzugt sind.
- 10 Spezielle Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel (I') sind:
- 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-propyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol;
- 15 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-pentenyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-hexyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol;
- 20 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-heptyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-Cyclopentyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[3-(4-Chlorphenyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl]-1H-1,2,4-
- 25 triazol;
 1-[2-(2,4-Dibromphenyl)-hexyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-(2,4-Dibromphenyl)-4-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol;
 1-[2-(2,4-Dibromphenyl)-3-methylbutyl]-1H-1,2,4-triazol;

- 5 -
- 18 -

- 1 1-[2-(2,4-Dibromphenyl)-3-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol;
1-[2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-
triazol und
1-[4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-
5 triazol.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel
(I) hat die Formel (I'')

10



(I'')

- in der Ar' die vorstehende Bedeutung hat und R'' einen Alkyl-
15 rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen niederen Alkenyl-
oder niederen Alkinyrest darstellt.

- Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I''), bei
denen Ar' eine Phenyl-, Chlorphenyl-, Fluorphenyl-, Brom-
20 phenyl-, Dichlorphenyl-, Dibromphenyl- oder Methylphenyl-
gruppe ist, wobei die Dichlor- und Dibromphenylgruppe am
meisten bevorzugt sind, und R'' einen Alkylrest mit 1 bis
8 Kohlenstoffatomen, eine 2-Propenyl- oder 2-Propinylgruppe
darstellt, wobei Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen am
25 meisten bevorzugt sind.

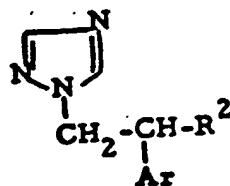
Spezielle Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel
(I'') sind:

- 6 -
- 11 -

- 1 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-äthoxyäthyl]-1H-1,2,4-triazol;
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-propoxyäthyl]-1H-1,2,4-triazol;
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyloxy)-äthyl]-1H-
1,2,4-triazol;
5 1-[2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol;
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(pentyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol;
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(hexyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol;
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(heptyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-
triazol und
10 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-methylpropoxy)-äthyl]-1H-1,2,4-
triazol.

Verbindungen der Formel (Ia)

15



(Ia)

- in der Ar die vorstehende Bedeutung hat und R^2 einen Alkyl-,
20 Cycloalkyl-, Cycloalkyl-nieder-alkyl-, niederen Alkenyl-,
Aryl-nieder-alkyl- oder Aryloxy-nieder-alkylrest darstellt,
können dadurch hergestellt werden, daß man
1H-1,2,4-Triazol(II) mit einem geeigneten reaktiven Ester (III),
bei dem Ar und R^2 die vorstehende Bedeutung haben und X eine
25 reaktive Esterfunktion darstellt, z.B. ein Halogenatom oder
eine Methylsulfonyloxy- oder (4-Methylphenyl)-sulfonyloxy-
gruppe, N-alkyliert.

- 7 -
- 12 -

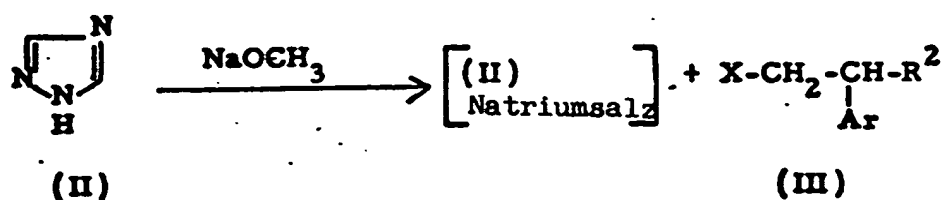
- 1 Bei der Reaktion zwischen (II) und (III) überführt man vorzugsweise zunächst (II) durch Umsetzen mit einer geeigneten starken Metallbase, wie Natriumhydrid, Natriummethylat oder Natriumamid, in ein Alkalimetallsalz, vorzugsweise das
- 5 Natriumsalz, und erwärmt dann das Metallsalz unter Rühren in einem geeigneten polaren organischen Lösungsmittel mit (III). Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Amide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, und Nitrile, wie Acetonitril und Benzonitril.

10

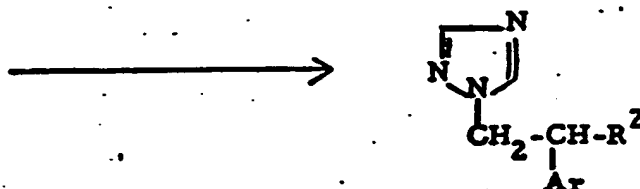
- Man kann aber auch (II) und (III) direkt ohne vorherige Salz-
bildung miteinander umsetzen, wobei die Reaktion vorzugsweise
in einem der vorstehend genannten polaren organischen Lösungsmittel
in Gegenwart einer geeigneten Base durchgeführt
- 15 wird, um die während der Reaktion freigesetzte Säure abzufangen. Geeignete Basen sind z.B. anorganische Basen, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, oder -hydrogencarbonat, und organische Basen, wie N,N-Diäthyläthanamin und Pyridin. Etwas erhöhte Temperaturen sind zur Beschleunigung der Reaktion
- 20 günstig und vorzugsweise wird die Reaktion bei der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemischs durchgeführt.

Die beschriebenen Reaktionen können folgendermaßen dargestellt werden:

25

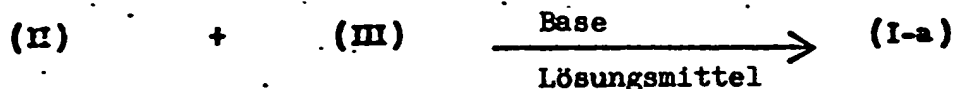


5

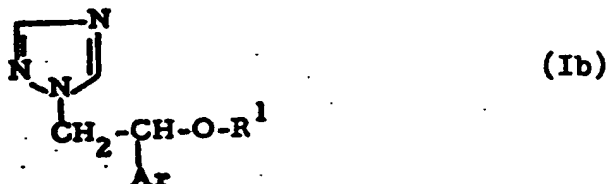


10

(I-a)

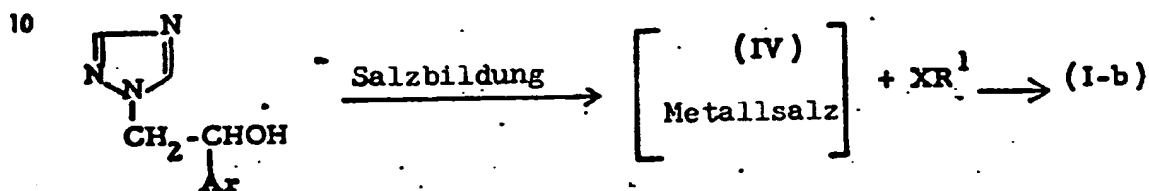


15 Verbindungen der Formel (Ib)



20 in der Ar und R¹ die vorstehende Bedeutung haben, können da-
 durch hergestellt werden, daß man eine Hydroxyverbindung
 der Formel (IV) mit einem geeigneten reaktiven Ester der
 Formel: XR¹, wobei R¹ und X die vorstehende Bedeutung haben,
 nach bekannten Methoden O-alkyliert. In einem bevorzugten
 25 O-Alkylierungsverfahren überführt man die Hydroxyverbin-
 dung (IV) zunächst in ein Alkalimetallsalz, in-dem man sie
 mit einem geeigneten Metallierungsmittel, wie Natriumhydrid,
 Natriummethylat oder Natriumamid, behandelt, und setzt dann

- das erhaltene Metallsalz mit XR^1 um. Die Umsetzung erfolgt in einem geeigneten, bei der Reaktion inerten organischen Lösungsmittel, z.B. einem aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol oder Methylbenzol, einem Keton, wie 2-Propanon oder 4-Methyl-2-pentanon, einem Äther, wie 1,1'-Oxybisäthan oder 2,2'-Oxybispropan, einem Amid, wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid, oder einem anderen üblichen Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid oder Nitrobenzol, bzw. Gemischen dieser Lösungsmittel.



(IV)

15

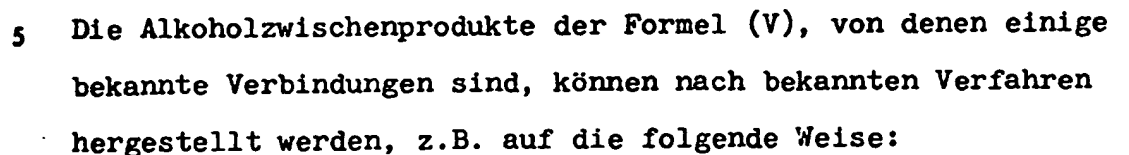
Die nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Verbindungen der Formel (I) werden aus dem Reaktionsgemisch isoliert und gegebenenfalls nach üblichen Methoden gereinigt.

- 20 Die in Form der freien Base entstehenden Verbindungen der Formel (I) können in ihre physiologisch verträglichen Säureadditionssalze überführt werden, indem man sie mit einer geeigneten Säure umsetzt, z.B. einer anorganischen Säure, etwa einer Halogenwasserstoffsäure, wie Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Thiocyanensäure oder Phosphorsäure, oder einer organischen Säure, wie Essigsäure, Propionsäure, Hydroxyessigsäure, 2-Hydroxypropionsäure, 2-Oxopropionsäure, Oxalsäure,
- 25

- 1 Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure,
2-Hydroxybernsteinsäure, 2,3-Dihydroxybernsteinsäure, 2-Hy-
droxy-1,2,3-propantricarbonsäure, Benzoesäure, 3-Phenyl-2-
propensäure, α -Hydroxybenzoesäure, Methansulfonsäure,
5 Äthansulfonsäure, Hydroxyäthansulfonsäure, 4-Methylbenzol-
sulfonsäure, 2-Hydroxybenzoesäure, 4-Amino-2-hydroxybenzoe-
säure, 2-Phenoxybenzoesäure oder 2-Acetyloxybenzoesäure. Die
Salze können auch umgekehrt auf übliche Weise in die ent-
sprechenden freien Basen überführt werden, z.B. durch Umset-
10 zen mit einer Base, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid.

Eine Anzahl der reaktiven Esterzwischenprodukte der Formel
(III) ist bekannt und läßt sich nach bekannten Literaturver-
fahren herstellen. Derartige Verbindungen und Verfahren zu
15 ihrer Herstellung sind z.B. in der US-PS 3 927 017 beschrie-
ben.

Im allgemeinen werden die Zwischenprodukte der Formel (III)
dadurch hergestellt, daß man den entsprechenden Alkohol (V)
20 nach an sich bekannten Methoden in den gewünschten reaktiven
Ester überführt. Beispielsweise werden Methansulfonate und
4-Methylbenzolsulfonate durch Behandeln des Alkohols mit
Methansulfonylchlorid bzw. 4-Methylbenzolsulfonylchlorid in
Gegenwart eines geeigneten Säureacceptors, wie Pyridin, er-
25 halten. Halogenide lassen sich durch Behandeln des Alkohols
mit einem geeigneten Halogenierungsmittel, wie Phosphorpen-
ta-chlorid oder Phosphortribromid, herstellen.



10 liert. Die Alkylierung erfolgt vorzugsweise dadurch, daß man das Arylacetonitril zunächst mit einer geeigneten starken Base, wie Natriumhydrid, in Berührung bringt, und dann das Reaktionsgemisch mit dem reaktiven Ester versetzt. Geeignete Lösungsmittel für diese Reaktion sind z.B. Amide, wie

20 Die in dieser Stufe entstehenden substituierten Arylaceto-
nitrile (VIII) werden dann in einen Alkylester (IX) der ent-
sprechenden Carbonsäure überführt. Diese Umwandlung des
Nitrils in den Ester kann in einer Stufe erfolgen, z.B.
durch Erhitzen des Nitrils in einem geeigneten Alkohol oder
25 einem Gemisch aus einem Alkohol mit einem geeigneten inerten
organischen Lösungsmittel, wie 2,2'-Oxybispropan, in Gegen-
wart einer starken nicht oxidierenden Mineralsäure, wie
Chlorwasserstoffsäure. Das Nitril kann aber auch zunächst

- 12 -
- 17 -

1 auf übliche Weise zu der entsprechenden Arylessigsäure hydro-
lysiert werden, z.B. mit Natriumhydroxid in 1,2-Äthandiol,
worauf man die Säure nach bekannten Methoden in den gewünsch-
ten Ester überführt.

5

Die Ester (IX) können auch durch übliche Alkylierung eines
geeigneten Arylessigsäurealkylesters (X) mit R^2X hergestellt
werden.

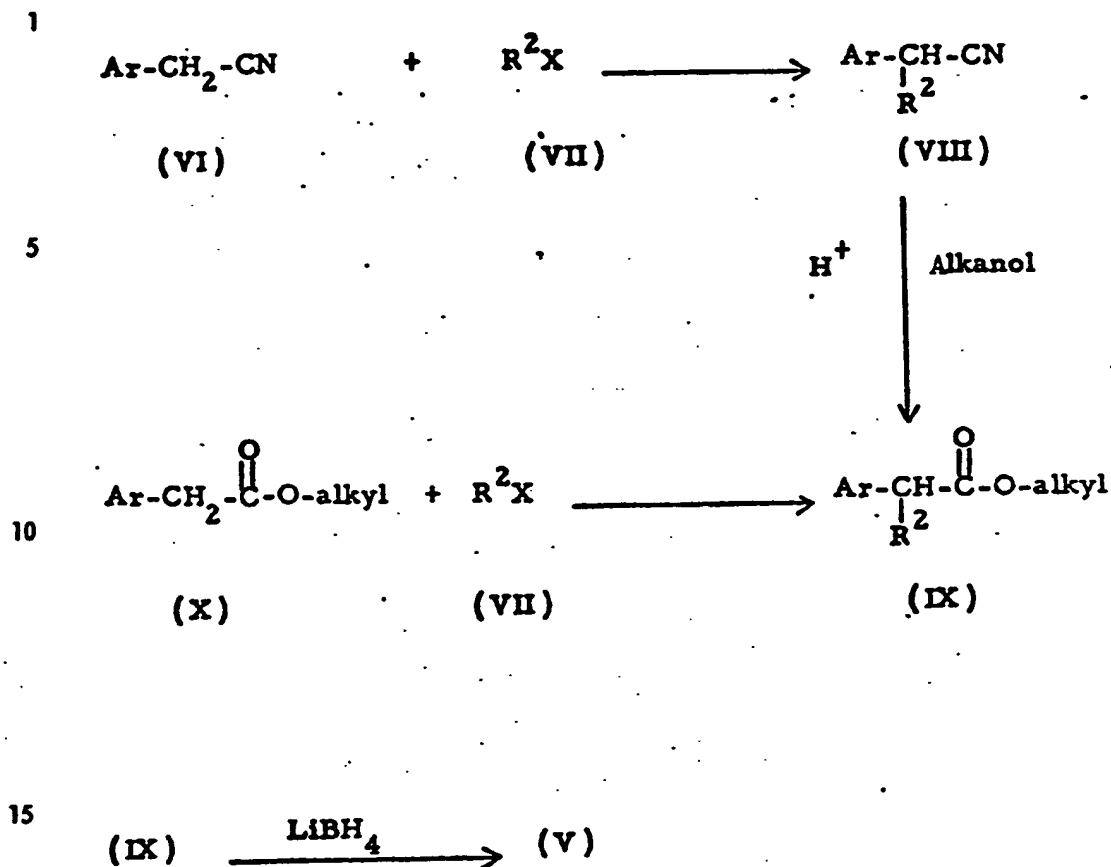
10 Die Alkohole (V) werden schließlich durch Reduktion von (IX)
mit einem geeigneten Reduktionsmittel, wie Lithiumaluminium-
hydrid, Lithiumborhydrid oder Natriumborhydrid, in Gegenwart
eines Lithiumsalzes, vorzugsweise eines Halogenids, wie
Lithiumjodid oder Lithiumchlorid, erhalten.

15

Die vorstehenden Reaktionen lassen sich folgendermaßen sche-
matisch darstellen:

20

25



Die Ausgangsmaterialien der Formeln (VI) und (VII) sind bekannt und können auf bekannte Weise hergestellt werden. Beispielsweise erhält man Ausgangsmaterialien der Formel (VII), bei denen R^2 ein Aryloxy-nieder-alkylrest und X ein Halogenatom ist, durch O-Alkylierung eines geeigneten Hydroxyarens mit einem geeigneten Dihalogen-niederalkan unter Verwendung z.B. einer wäßrigen Alkalibase als Reaktionsmedium.

Die Zwischenprodukte der Formel (IV) und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der DT-OS 2 431 407 beschrieben. Die Zwischenprodukte (IV) werden hiernach durch Reduktion der entsprechenden Ketone (XI) mit einem geeigneten Reduktionsmittel

- 14 -
- 19 -

1 tel hergestellt, z.B. mit Aluminium-2-propylat, Komplexhydriden, wie Natriumborhydrid, oder durch katalytische Hydrierung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie Raney-Nickel.

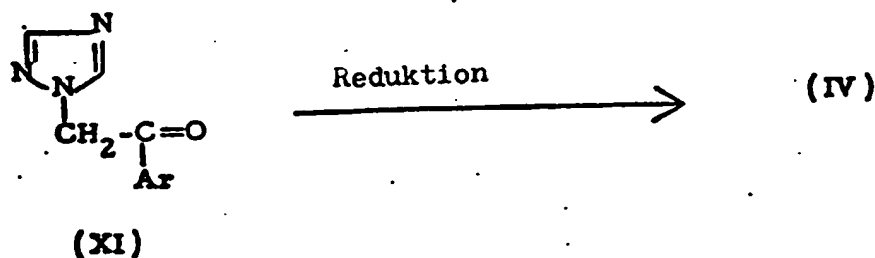
5

Ein anderes neues Verfahren zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel (IV) besteht darin, daß man 1H-1,2,4-Triazol (II) mit einem geeigneten reaktiven Ester der Formel (XII), in der X eine der vorstehend genannten reaktiven Estergruppen ist, auf ähnliche Weise wie bei der Herstellung der Verbindungen (I) aus (II) und (III) umsetzt.

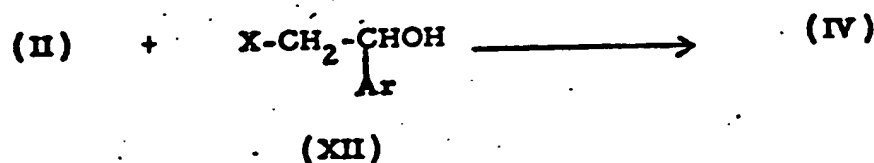
10

Die vorstehenden Reaktionen können folgendermaßen schematisch dargestellt werden:

15



20



25

Die bei diesen Verfahren eingesetzten Ausgangsmaterialien sind bekannt und können auf bekannte Weise hergestellt werden.

- 1 Aufgrund der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoff-
atoms in den Verbindungen (I) können diese in Form von opti-
schen Stereoisomeren (Enantiomeren) vorliegen. Diese Enantio-
meren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Sie können
5 durch übliche Auftrennung der racemischen Produkte herge-
stellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) und ihre Säureadditionssalze
sind wirksame Fungizide. Sie eignen sich insbesondere als
10 fungizide Mittel für die Landwirtschaft, wobei sie gegen
eine Vielzahl von Pilzen wirksam sind, z.B. den Verursachern
des Mehltaus bei verschiedenen Pflanzenarten, wie Erysiphe
graminis, Erysiphe polygoni, Erysiphe cichoracearum,
Erysiphe polyphaga, Podosphaera leucotrichia, Sphaerotheca
15 pannosa, Sphaerotheca mors-uvae und Uncinulle necator, so-
wie anderen phytopathogenen Fungi, wie Septoria apii und
Uromyces phaseoli.

Die fungiziden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindun-
20 gen werden durch die nachstehenden Versuchsergebnisse näher
erläutert.

A. Prophylaktische Wirkung gegen Erysiphe cichoracearum bei
der Blattbehandlung von Gurkenpflanzen

Etwa 10 Tage alte Gurkenpflanzen werden mit wässrigen Lösun-
25 gen besprüht, die 100, 10 bzw. 1 ppm der Testverbindungen
enthalten, während eine Kontrollgruppe unbehandelt bleibt.
Nach dem Trocknen der Pflanzen werden diese mit Sporen von
Erysiphe cichoracearum künstlich infiziert, indem man die

- 1 Pflanzen leicht mit einem stark infizierten Blatt reibt.
Am 15. Tag nach der künstlichen Infektion bestimmt man das Ausmaß des Pilzbefalls anhand des prozentualen Anteils der durch den Pilz angegriffenen Blattoberfläche. Pro Versuch
5 werden drei Pflanzen verwendet und man errechnet den Mittelwert für diese drei Pflanzen. Die in den Tabellen I und II genannten Ergebnisse beruhen auf folgendem Bewertungssystem:

	<u>Bewertung</u>	<u>nicht angegriffene Blatt- oberfläche (%)</u>
10	0	0
	1	≤ 10
	2	11 bis 50
	3	> 50

15

20

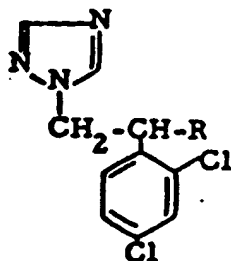
25

- 17 -
- 22 -

2735872

Tabelle I

Prophylaktische Wirksamkeit gegen Erysiphe cichoracearum
bei Gurken (Blattbehandlung)



Ver- bin- dung	R	Base oder Salz	Bewertung		
			100 ppm	10 ppm	1 ppm
1	CH ₃	Base	0	0	0
2	C ₂ H ₅	Base	0	0	0
3	nC ₃ H ₇	Base	0	0	0
4	iC ₃ H ₇	HNO ₃	0	0	0
5	nC ₄ H ₉	HNO ₃	0	0	0
6	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	HNO ₃	0	0	0
7	CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	HNO ₃	0	0	0
8	nC ₈ H ₁₇	HNO ₃	0	0	2
9	CH ₂ -CH=CH ₂	HNO ₃	0	0	0
10		HNO ₃	0	0	1
11		Base	0	1	2
12	(CH ₂) ₂ -	Base	0	1	2
13	CH ₂ -	HNO ₃ 0,5 H ₂ O	1	3	3
14	(CH ₂) ₂ -	Base	0	0	2
15	CH ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄)	HNO ₃	0	0	3
16	CH ₂ -(2-Br-C ₆ H ₄)	HNO ₃	0	0	0
17	CH ₂ -(4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄)	HCl	0	0	2
18	(CH ₂) ₂ -O-(4-Br-C ₆ H ₄)	HNO ₃	0	0	3
19	(CH ₂) ₃ -O-(3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃)	HNO ₃	1	2	3

8098077076T

- 18 -
- 23 -

2735872

1

Tabelle I - Fortsetzung

Ver- bin- dung	R	Base oder Sal.z	Bewertung		
			100 ppm.	10 ppm.	1 ppm.
5	20 $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(3-CH}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3)$	HNO_3	1	3	3
	21 $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(2-CH}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3)$	HNO_3	1	0	2
	22 $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(2-Br-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3)$	HNO_3	0	0	1
	23 $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(2,4-Cl}_2\text{-6-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_2)$	HNO_3	2	2	3
10	24 $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(2,4,6-Br}_3\text{-C}_6\text{H}_2)$	HNO_3	0	0	1
	25 $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(2-Cl-4-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_3)$	HNO_3	0	1	2
	26 $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(2-naphthalenyl)}$	HNO_3	0	0	2
	27 O-CH_3	HNO_3	0	0	3
15	28 $\text{O-C}_2\text{H}_5$	HNO_3	0	0	0
	29 $\text{O-nC}_3\text{H}_7$	HNO_3	0	0	0
	30 $\text{O-nC}_4\text{H}_9$	HNO_3	0	0	0
	31 $\text{O-nC}_5\text{H}_{11}$	HNO_3	0	0	1
20	32 $\text{O-nC}_6\text{H}_{13}$	HNO_3	0	0	0
	33 $\text{O-nC}_7\text{H}_{15}$	HNO_3	0	0	1
	34 $\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	HNO_3	0	0	0
	35 $\text{O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	Base	0	0	2

25

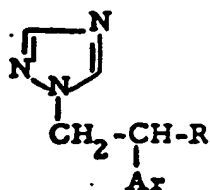
809807/0761

- 19 -
- 24 -

2735872

Tabelle II

Prophylaktische Wirksamkeit gegen Erysiphe cichoracearum
bei Gurken (Blattbehandlung)



Ver- bin- dung	Ar	R	Base oder Salz	Bewertung		
				100 ppm	10 ppm	1 ppm
36	2,4-Br ₂ -C ₆ H ₃	nC ₄ H ₉	HNO ₃	0	0	0
37	2-Cl-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂ -(4-Br-C ₆ H ₄)	HCl	0	1	2
38	4-Cl-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄)	HCl	0	1	2
39	4-Br-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄)	Base	0	2	3
40	4-Br-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂ -(2-OCH ₃ - C ₆ H ₄)	HCl	0	1	2
41	4-Br-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂ -(4-Br-C ₆ H ₄)	HCl	0	3	3
42	4-F-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄)	HCl	-	0	1
43	4-F-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂ -(4-CH ₃ - C ₆ H ₄)	HCl	0	0	1
44	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄)	HCl	0	2	3

809807/0781

1 B. Prophylaktische Wirksamkeit gegen Erysiphe graminis bei
der Blattbehandlung von Gerste

Etwa 8 cm hohe junge Gerstepflanzen werden mit wäßrigen Lö-
sungen besprüht, die 100, 10 bzw. 1 ppm der Testverbindungen
5 enthalten, werden eine Kontrollgruppe unbehandelt bleibt. Nach
dem Trocknen der Pflanzen werden diese durch Bestäuben mit
den Conidien von Erysiphe graminis künstlich infiziert. Nach
10 Tagen wird der Pilzbefall auf dieselbe Weise wie im Ver-
such A ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III wieder-
gegeben, wobei die Verbindungsnummern und das Bewertungs-
system denen der Tabellen I und II entsprechen.

Tabelle III

Prophylaktische Wirksamkeit gegen Erysiphe graminis bei
Gerste (Blattbehandlung)

15

20

25

Verbindung	Bewertung		
	100 ppm	10 ppm	1 ppm
1	1	1	3
2	0	0	2
3	0	1	2
4	0	1	2
5	0	1	2
6	0	0	1
7	0	1	1
8	0	1	2
9	0	1	3
10	0	1	2
11	1	2	2
12	1	3	3

809807/0761

- 24 -
- 26 -

2735872

Tabelle III - Fortsetzung

Verbindung	Bewertung		
	100 ppm	10 ppm	1 ppm
13	0	0	1
14	1	3	3
15	0	1	1
16	1	2	3
17	1	2	3
18	1	2	3
19	1	3	3
22	1	2	3
24	1	3	3
26	2	2	3
27	2	3	3
28	1	1	2
29	1	1	2
30	1	1	1
31	1	2	3
32	1	3	3
33	1	2	3
34	1	2	2
35	1	3	3
36	0	0	1
37	1	3	3
38	0	0	1
39	2	3	3
40	1	3	3
41	1	2	3
42	1	1	1
43	0	1	1
44	0	0	1

809807/0761

1 C. Systemische Wirksamkeit gegen Erysiphe cichoracearum bei
Gurken

Etwa 10 Tage alte Gurkenpflanzen werden durch Bewässern des
Erdreichs mit einer wäßrigen Lösung der Testverbindung be-
5 handelt. Pro Pflanze werden 100 ml angewandt und die Gesamt-
menge der Testverbindung beträgt 10 bzw. 1 mg pro Pflanze.
Eine Kontrollgruppe erhält dieselbe Lösungsmenge, jedoch
ohne Wirkstoff. 4 Tage darauf werden die Pflanzen mit
Erysiphe cichoracearum künstlich infiziert, indem man sie
10 leicht mit einem stark infizierten Blatt reibt. Nach 15 Tagen
wird der Pilzbefall auf dieselbe Weise wie im Versuch A aus-
gewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben,
wobei die Verbindungsnummern und das Bewertungssystem denen
der Tabellen I und II entsprechen.

15

20

25

- 25 -
- 28 -

2735872

Tabelle IV

Systemische Wirksamkeit gegen Erysiphe cichoracearum bei
Gurken

5	Verbindung	Bewertung	
		10 mg/Pflanze	1 mg/Pflanze
	1	0	0
	2	0	0
	3	0	1
10	4	0	1
	5	2	3
	6	0	3
	7	0	3
	9	1	2
	10	2	2
15	11	2	2
	12	2	3
	15	2	3
	18	2	2
	27	0	0
	28	0	0
20	29	0	0
	30	0	0
	31	2	3
	33	0	3
	34	0	2
25	35	0	2
	36	2	2

809807/0761

1 D. Prophylaktische Wirksamkeit gegen Uromyces phaseoli bei
der Blattbehandlung von Bohnen

Etwa 15 cm hohe junge Bohnenpflanzen werden mit wäßrigen Lö-
sungen besprüht, die 250, 100 bzw. 10 ppm der Testverbindung
5 enthalten, während eine Kontrollgruppe unbehandelt bleibt.
Nach dem Trocknen werden die Pflanzen durch Besprühen mit
einer Sporensuspension von Uromyces phaseoli künstlich infi-
ziert. Anschließend werden die Pflanzen 24 Stunden bei
18°C und einer relativen Feuchtigkeit von 95 bis 100 % inkü-
10 biert. 10 Tage nach der künstlichen Infektion wird der Pilz-
befall auf dieselbe Weise wie in Versuch A ausgewertet. Die
Ergebnisse sind in Tabelle V wiedergegeben, wobei die Ver-
bindungsnummern und das Bewertungssystem denen der Tabellen
I und II entsprechen.

15

20

25

2735872

Tabelle V

Prophylaktische Wirksamkeit gegen Uromyces phaseoli bei
Bohnen (Blattbehandlung)

5	Verbindung	Bewertung		
		250 ppm	100 ppm	10 ppm
	1	1	2	3
	2	1	1	3
	3	1	1	2
10	4	0	1	1
	5	0	0	3
	6	0	0	1
	7	0	0	2
	9	0	0	3
	10	0	2	3
15	11	2	3	3
	28	1	2	3
	29	1	1	3
	30	1	2	3
	31	1	2	3
	32	1	2	3
20	33	0	0	3
	34	1	2	2

Neben der fungiziden Wirkung besitzen die Verbindungen der
 25 Formel (I) auch wertvolle pflanzenwuchsregulierende Eigen-
 schaften. In Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, z.B.
 der untersuchten Pflanzenart und der angewandten Wirkstoff-
 dosis, kann eine Wachstumsstimulierung oder Wachstums hemmung

809807/0781

1 beobachtet werden.

Aufgrund dieser fungiziden und pflanzenwuchsregulierenden
Aktivität betrifft die Erfindung ferner Mittel, die die Triazole der Formel (I) oder deren Säureadditionssalze als Wirk-
5 stoff in einem Lösungsmittel oder einem festen, halbfesten
oder flüssigen Verdünnungsmittel bzw. Trägerstoff enthalten.
Die Verbindungen der Erfindung können in geeigneten Lösungsmitteln oder Verdünnungsmitteln in Form von Emulsionen Suspensionen, Dispersionen oder Salben, auf geeigneten festen
10 oder halbfesten Trägerstoffen, in natürlichen oder synthetischen Seifen, Detergentien oder Dispersionsmedien, gegebenenfalls zusammen mit anderen Verbindungen mit arachnizider, insektizider, ovizider, fungizider und/oder bakterizider Aktivität oder zusammen mit inaktiven Zusätzen angewandt werden.
15

Zur Herstellung von Pulverpräparaten geeignete feste Trägerstoffen sind z.B. verschiedene inerte, poröse und pulverförmige, anorganische oder organische Verteilungsmittel, wie
20 Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat in Form von behandeltem Kalk oder gemahlenem Kalkstein, Kaolin, Siegelerde, Bentonit, Talcum, Kieselgur und Borsäure, Korkpulver, Sägemehl und andere feinpulverige Materialien von pflanzlichem
25 Ursprung.

Der Wirkstoff wird mit diesen Trägerstoffen vermischt, indem man ihn z.B. damit vermahlt. Der inerte Trägerstoff kann

1 aber auch mit einer Lösung des Wirkstoffs in einem leicht
flüchtigen Lösungsmittel getränkt werden, worauf man das Lö-
sungsmittel durch Erwärmen oder durch Saugfiltration unter
vermindertem Druck abtrennt. Durch Zusatz von Benetzungs-
5 und/oder Dispersionsmitteln können die Pulverpräparate auch
mit Wasser benetzbar gemacht werden, so daß Suspensionen ent-
stehen.

Die zur Herstellung von Flüssigpräparaten verwendeten inerten
10 Lösungsmittel sind vorzugsweise schwer entflammbar, geruch-
los und gegenüber den Warmblütern und Pflanzen in der jewei-
ligen Umgebung möglichst nicht toxisch. Lösungsmittel dieser
Art sind unter anderem hochsiedende Öle von z.B. pflanzlichem
Ursprung und niedrigsiedende Lösungsmittel mit einem Flamm-
15 punkt von mindestens 30°C, wie Polyäthylenglykol, Isopropa-
nol, Dimethylsulfoxid, hydrierte Naphthaline und alkylier-
te Naphthaline. Auch Gemische dieser Lösungsmittel können
verwendet werden. Die Lösungen werden auf übliche Weise her-
gestellt, gegebenenfalls unter Verwendung von Lösungsvermitt-
20 lern. Andere verwendbare Flüssigpräparate sind Emulsionen
oder Suspensionen des Wirkstoffs in Wasser oder einem geeig-
neten inerten Lösungsmittel sowie Konzentrate zur Herstel-
lung derartiger Emulsionen, die direkt auf die gewünschte
Konzentration eingestellt werden können. Zu diesem Zweck
25 wird der Wirkstoff z.B. mit einem Dispergier- oder Emulgier-
mittel vermischt. Der Wirkstoff kann auch in einem geeigne-
ten inerten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert und gleich-
zeitig oder anschließend mit einem Dispergier- oder Emulgier-
L mittel vermischt werden.

1 Der Wirkstoff kann auch einem halbfesten, cremigen, pastösen
oder wachsähnlichen Trägerstoff gegebenenfalls mit Hilfe
eines Lösungspromotors und/oder Emulgators einverleibt wer-
den. Vaseline und andere Cremebasen sind Beispiele für der-
5 artige halbfeste Trägerstoffe.

Darüberhinaus kann der Wirkstoff in Form von Aerosolen ange-
wandt werden. Zu diesem Zweck wird der Wirkstoff gegebenen-
falls mit Hilfe geeigneter inerter Lösungsmittel als Träger-
10 flüssigkeiten, z.B. Difluordichlormethan, das bei Atmosphären-
druck unterhalb Raumtemperatur siedet, oder in anderen flüch-
tigen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Auf diese Wei-
se werden unter Druck stehende Lösungen erhalten, die beim
Versprühen Aerosole bilden und sich daher insbesondere zur
15 Bekämpfung von Pilzen, z.B. in geschlossenen Räumen und La-
gern, sowie zur Behandlung und zum Schutz der Vegetation
gegenüber Pilzbefall eignen.

Die Verbindungen und Mittel der Erfindung können auf übliche
20 Weise angewandt werden. Die Pilze oder das gegen Pilzbefall
zu behandelnde oder zu schützende Material können z.B. durch
Bestäuben, Beregnen, Sprühen, Bürsten, Tauchen, Aufstrei-
chen, Tränken oder auf andere geeignete Weise behandelt wer-
den.

25 Bei Anwendung der Verbindungen der Erfindung in Kombination
mit geeigneten Trägerstoffen, z.B. in Lösung, Suspension,
als Stäubemittel, Pulverpräparate, Salben, Emulsionen oder

1 in ähnlichen Formen, wird über einen breiten Verdünnungsbe-
reich hohe Aktivität beobachtet. Beispielsweise eignen sich
Konzentrationen des Wirkstoffs im Bereich von 0,1 bis 10 Ge-
wichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des angewandten Mit-
5 tels, zur wirksamen Bekämpfung von Pilzen. Natürlich können
besondere Umstände auch höhere Konzentrationen erfordern.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile beziehen
sich auf das Gewicht, falls nichts anderes angegeben ist.

10

B e i s p i e l 1

Zu einem gerührten und unter Rückfluß kochenden Gemisch aus
122 Teilen 4-Chlor-3-methylphenol, 214,1 Teilen 1,3-Dibrom-
propan und 850 Teilen Wasser wird innerhalb 1 Stunde eine
15 Lösung von 34 Teilen Natriumhydroxid in 213 Teilen Wasser
getropft. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht unter Rüh-
ren unter Rückfluß gekocht. Hierauf kühlt man das Reaktions-
gemisch auf Raumtemperatur ab und extrahiert das Produkt
mit 765 Teilen Benzol. Der Extrakt wird mit 10prozentiger
20 Natronlauge gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft.
Der Rückstand wird zweimal destilliert, wobei 114 Teile
4-(3-Brompropoxy)-1-chlor-2-methylbenzol; Kp. 119°C/0,6 Torr
erhalten werden.

25

B e i s p i e l 2

Gemäß Beispiel 1 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen
eines geeignet substituierten Phenols anstelle von 4-Chlor-3-
methylphenol die folgenden Zwischenprodukte hergestellt:

L

809807/0781

J

- 1 1-(3-Brompropoxy)-4-chlor-2-methylbenzol; Kp. 115 bis 116°C/
0,6 Torr;
2-(3-Brompropoxy)-1,5-dichlor-3-methylbenzol; Kp. 118°C/
0,6 Torr;
5 4-(3-Brompropoxy)-3-chlor-[1,1'-biphenyl];
2-Brom-1-(3-brompropoxy)-4-methylbenzol; Kp. 123 bis 126°C/
0,8 Torr und
1,3,5-Tribrom-2-(3-brompropoxy)-benzol; Kp. 160 bis 177°C.

10

B e i s p i e l 3

- Zu einer gerührten und in einem Wasserbad gekühlten Suspen-
sion von 7 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydrid disper-
sion in 75 Teilen Dimethylsulfoxid wird innerhalb 30 Minuten
eine Lösung von 37 Teilen 2,4-Dichlorbenzolacetonitril in
15 100 Teilen Dimethylsulfoxid getropft. Das Ganze wird 30 Minu-
ten unter Kühlung in einem Wasserbad gerührt. Hierauf tropft
man innerhalb 30 Minuten eine Lösung von 56 Teilen 1-Brom-4-
(2-bromäthoxy)-benzol in 125 Teilen Dimethylsulfoxid zu und
rührt weitere 30 Minuten. Dann gießt man das Reaktionsgemisch
20 in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxy-
bispropan. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser
gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rück-
stand wird in Petroläther digeriert, worauf man das Produkt
abfiltriert und aus Äthanol kristallisiert. Es werden 38 Teile
25 α -[2-(4-Bromphenoxy)-äthyl]-2,4-dichlorbenzolacetonitril,
F. 73,9°C, erhalten.

1 B e i s p i e l 4

In ein gerührtes und in einem Eisbad gekühltes Gemisch aus
18,5 Teilen 2,4-Dichlorbenzolacetonitril und 180 Teilen
N,N-Dimethylformamid wird Stickstoffgas eingeleitet. Hierauf
5 gibt man portionsweise 3,2 Teile einer 78prozentigen Natron-
lauge zu und rührt das Ganze 1 Stunde. Dann werden innerhalb
1 Stunde 17,8 Teile (Brommethyl)-cyclohexan unter weiterem
Kühlen und Einleiten von Stickstoff zugetropft. Nach
beendeter Zugabe rührt man weitere 2 Stunden bei Raumtempera-
10 tur, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, filtriert den
Niederschlag ab und digeriert ihn in einem Gemisch aus Metha-
nol und Wasser. Das Produkt wird abfiltriert und getrocknet,
wobei 25,5 Teile 2,4-Dichlor- α -(cyclohexylmethyl)-benzolace-
tonitril; F. 58,8°C, erhalten werden.

15

B e i s p i e l 5

Gemäß Beispiel 4 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen
geeigneter Ausgangsmaterialien folgende Verbindungen herge-
stellt:

- 20 α -(3-Butenyl)-2,4-dichlorbenzolacetonitril; Kp. 104 bis 108°C/
0,1 Torr und
2,4-Dichlor- α -(2-cyclopentyläthyl)-benzolacetonitril;
Kp. 130 bis 135°C/0,05 Torr.

25 B e i s p i e l 6

Zu einem gerührten und in einem Eisbad gekühlten Gemisch aus
27,5 Teilen 2,4-Dibrombenzolacetonitril, 135 Teilen N,N-Di-
methylformamid und 67,5 Teilen Benzol werden unter gleich-

- 1 zeitigem Einleiten von Stickstoff portionsweise 3,2 Teile
einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion gegeben. Nach
1stündigem Rühren tropft man 14 Teile 1-Brombutan zu. Nach
beendeter Zugabe rührt man weitere 2 Stunden bei Raumtempera-
5 tur, gießt dann das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert
das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten
Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet,
filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird destilliert,
wobei 22 Teile 2,4-Dibrom- α -butylbenzolacetonitril;
10 Kp. 124°C/0,05 Torr, erhalten werden.

B e i s p i e l 7

- Gemäß Beispiel 6 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen
eines geeigneten Bromids und eines geeigneten Arylacetonitrils
15 anstelle von 1-Brombutan bzw. 2,4-Dibrombenzolacetonitril die
folgenden Verbindungen hergestellt:

2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(4-chlor-3-methylphenoxy)-propyl/-benzolace-
tonitril; Kp. 216 bis 219°C/0,05 Torr;

- 2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(3,5-dichlorphenoxy)-propyl/-benzolaceto-
20 nitril; Kp. 210 bis 215°C/0,05 Torr;

2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(2-naphthalenyloxy)-propyl/-benzolaceto-
nitril; F. 100°C;

α - $\sqrt{3}$ -(2-Bromphenoxy)-propyl/-2,4-dichlorbenzolacetonitril;
F. 61,2°C;

- 25 2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(4-chlor-2-methylphenoxy)-propyl/-benzolace-
tonitril; F. 73°C;

2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(2,4-dichlor-6-methylphenoxy)-propyl/-ben-
zolacetonitril; Kp. 212 bis 216°C/0,05 Torr;

- 1 2,4-Dichlor- α -[3-(3-chlor-[1,1'-biphenyl]-4-yloxy)-propyl]-benzolacetonitril; F. 70,3°C;
 α -[3-(2-Brom-4-methylphenoxy)-propyl]-2,4-dichlorbenzolacetonitril; Kp. 215 bis 219°C/0,05 Torr und
5 2,4-Dichlor- α -[3-(2,4,6-tribromphenoxy)-propyl]-benzolacetonitril; F. 85,2°C.

B e i s p i e l 8

- Ein gerührtes Gemisch aus 18,5 Teilen 2,4-Dichlorbenzolacetonitril, 90 Teilen N,N-Dimethylformamid und 67,5 Teilen Benzol wird unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff portionsweise mit 3,2 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt. Nach 1stündigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man 14,5 Teilen (2-Chloräthyl)-cyclohexan zu.
15 Das Ganze wird zunächst 5 Stunden bei 40 bis 50°C und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und
20 eingedampft. Durch Destillation des Rückstands werden 16 Teile (54 %) 2,2'-Dichlor- α -(2-cyclohexyläthyl)-benzolacetonitril; Kp. 145 bis 148°C/0,05 Torr, erhalten.

B e i s p i e l 9

- 25 Gemäß Beispiel 8 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien folgende Verbindungen hergestellt:

- 1 α -(2,4-Dichlorphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-propannitril;
Kp. 215 bis 230°C/0,05 Torr;
2,4-Dichlor- α -(2,4-dichlorphenyl)-benzolbutannitril als öli-
ger Rückstand;
- 5 4-Chlor- α -(4-chlorphenyl)-benzolbutannitril als öliges Rück-
stand;
4-Chlor- α -(4-methylphenyl)-benzolbutannitril; Kp. 175 bis
178°C/0,1 Torr;
 α -(4-Bromphenyl)-2-methoxybenzolbutannitril als öliges Rück-
stand;
- 10 α -(4-Bromphenyl)-4-chlorbenzolbutannitril als öliges Rück-
stand;
4-Chlor- α -(4-fluorphenyl)-benzolbutannitril; Kp. 165 bis
168°C/0,1 Torr;
- 15 α -(4-Fluorphenyl)-4-methylbenzolbutannitril; Kp. 160 bis
165°C/0,3 Torr;
4-Brom- α -(2-chlorphenyl)-benzolbutannitril; Kp. 176 bis
180°C/0,1 Torr und
4-Brom- α -(4-bromphenyl)-benzolbutannitril als öliges Rück-
stand.
- 20

B e i s p i e l 10

- 120 Teile Methanol werden unter Kühlung in einem Eisbad mit
Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierauf gibt man 22 Teile
- 25 2,4-Dibrom- α -butylbenzolacetonitril zu und rührt das Ganze
unter Rückfluß über Nacht. Anschließend kühlt man das Reak-
tionsgemisch ab, gießt es in Wasser und extrahiert das Pro-
dukt mit 2,2'-Oxybispropan. Der Extrakt wird mit Wasser ge-

- 1 waschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Durch Destillation des Rückstands erhält man 16,5 Teile (68 %) 2,4-Dibrom- α -butylbenzolessigsäuremethylester; Kp. 125°C/0,1 Torr.

5

Beispiel 11

Gemäß Beispiel 10 werden ausgehend von geeigneten Nitrilen die folgenden Ester hergestellt:

- α -(3-Butenyl)-2,4-dichlorbenzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- 2,4-Dichlor- α -(cyclohexylmethyl)-benzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- 2,4-Dichlor- α -(2-cyclopentyläthyl)-benzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- 15 2,4-Dichlor- α -(2-cyclohexyläthyl)-benzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- α -(2,4-Dichlorphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-propionsäuremethylester als öliger Rückstand;
- 2,4-Dichlor- α -(2,4-dichlorphenyl)-benzolbuttersäuremethylester als öliger Rückstand;
- 20 4-Chlor- α -(4-chlorphenyl)-benzolbuttersäuremethylester; Kp. 175 bis 178°C/0,1 Torr;
- 2,4-Dichlor- α -[3-(2-naphthalenyloxy)-propyl]-benzolessigsäuremethylester; F. 69,7°C;
- 25 4-Chlor- α -(4-methylphenyl)-benzolbuttersäuremethylester als öliger Rückstand;
- α -(4-Bromphenyl)-2-methoxybenzolbuttersäuremethylester; Kp. 178 bis 185°C/0,1 Torr;

- 1 α -(4-Bromphenyl)-4-chlorbenzolbuttersäuremethylester;
Kp. 177 bis 180°C/0,1 Torr;
4-Chlor- α -(4-fluorphenyl)-benzolbuttersäuremethylester als
öliger Rückstand;
- 5 α -(4-Fluorphenyl)-4-methylbenzolbuttersäuremethylester als
Rückstand;
4-Brom- α -(2-chlorphenyl)-benzolbuttersäuremethylester als
öliger Rückstand;
4-Brom- α -(4-bromphenyl)-benzolbuttersäuremethylester als öli-
ger Rückstand;
- 10 α - $\sqrt{2}$ -(4-Bromphenoxy)-äthyl/-2,4-dichlorbenzolessigsäuremethylester als Rückstand;
2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(3,5-dichlorphenoxy)-propyl/-benzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- 15 2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(4-chlor-3-methylphenoxy)-propyl/-benzolessigsäuremethylester als Rückstand;
 α - $\sqrt{3}$ -(2-Bromphenoxy)-propyl/-2,4-dichlorbenzolessigsäuremethylester als Rückstand;
2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(4-chlor-2-methylphenoxy)-propyl/-benzolessigsäuremethylester als öliger Rückstand;
- 20 2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(2,4-dichlor-6-methylphenoxy)-propyl/-benzolessigsäuremethylester als Rückstand;
 α - $\sqrt{3}$ -(2-Brom-4-methylphenoxy)-propyl/-2,4-dichlorbenzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- 25 2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(3-chlor- $\sqrt{1,1'}$ -biphenyl/-4-yloxy)-propyl/-benzolessigsäuremethylester und
2,4-Dichlor- α - $\sqrt{3}$ -(2,4,6-tribromphenoxy)-propyl/-benzolessigsäuremethylester als öliger Rückstand.

B e i s p i e l 12

Ein gerührtes Gemisch aus 22 Teilen 2,4-Dichlorbenzolessigsäuremethylester und 135 Teilen N,N-Dimethylformamid wird unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff mit 3,1 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt. Das Ganze wird bis zum Nachlassen des Schäumens gerührt und in einem Eisbad gekühlt. Hierauf tropft man 16 Teile Methyljodid zu und rührt dann weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert das Produkt mit 2,2'-Oxybispropan. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei 20 Teile (80 %) 2,4-Dichlor- α -methylbenzolessigsäuremethylester als Rückstand erhalten werden.

B e i s p i e l 13

Ein gerührtes Gemisch aus 22 Teilen 2,4-Dichlorbenzolessigsäuremethylester und 135 Teilen N,N-Dimethylformamid wird unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff mit 3,1 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt. Man rührt bis zum Nachlassen des Schäumens und versetzt dann mit 15 Teilen 2-Brompropan. Das Ganze wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, worauf man das Reaktionsgemisch in Wasser gießt und das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei 24,5 Teile (94 %) 2,4-Dichlor- α -(1-methyläthyl)-benzolessigsäuremethylester als Rückstand erhalten werden.

1 140 Teile 1,1'-Oxybisäthan werden mit 3 Teilen Lithiumalu-
miniumhydrid versetzt. Hierauf tropft man eine Lösung von
24,5 Teilen 2,4-Dichlor- α -(1-methyläthyl)-benzolessigsäure-
methylester in 35 Teilen 1,1'-Oxybisäthan unter Kühlung in
5 einem Wasserbad zu. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht
bei Raumtemperatur weiter gerührt. Hierauf tropft man nach-
einander 3 Teile einer 50prozentigen Natronlauge und 1 Teil
Wasser zu und rührt das Ganze 1 Stunde bei Raumtemperatur.
Das Gemisch wird über calcinierte Diatomeenerde filtriert,
10 worauf man den Filterkuchen mit 2,2'-Oxybispropan wäscht und
das Filtrat eindampft. Es werden 20,5 Teile (93,5 %)
2,4-Dichlor- β -(1-methyläthyl)-benzoläthanol als Rückstand er-
halten.

15

B e i s p i e l 14

Ein Gemisch aus 16,5 Teilen 2,4-Dibrom- α -butylbenzolessigsäu-
remethylester, 11,5 Teilen Lithiumjodid-dihydrat und 180 Teil-
len Acetonitril wird bis zur vollständigen Lösung gerührt.
Hierauf gibt man portionsweise 3,6 Teile Natriumborhydrid zu.
20 Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch unter Rückfluß er-
hitzt und über Nacht unter Rühren bei Rückflußtemperatur ge-
halten. Nach dem Abkühlen säuert man das Reaktionsgemisch
mit verdünnter Salzsäure an und gießt es in Wasser. Das Pro-
dukt wird mit 2,2'-Oxybispropan extrahiert. Der Extrakt wird
25 mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft,
wobei 15 Teile (100 %) 2,4-Dibrom- β -butylbenzoläthanol als
Rückstand erhalten werden.

B e i s p i e l 15

Gemäß Beispiel 14 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Methylester als Ausgangsmaterialien die folgenden Alkohole hergestellt:

5 β -(3-Butenyl)-2,4-dichlorbenzoläthanol;

2,4-Dichlor- β -methylbenzoläthanol;

2,4-Dichlor- β -(cyclohexylmethyl)-benzoläthanol;

2,4-Dichlor- β -(2-cyclopentyläthyl)-benzoläthanol;

2,4-Dichlor- β -(2-cyclohexyläthyl)-benzoläthanol;

10 β -(2,4-Dichlorphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-propanol;

2,4-Dichlor- β -(2,4-dichlorphenyl)-benzolbutanol;

4-Chlor- β -(4-chlorphenyl)-benzolbutanol;

4-Chlor- β -(4-methylphenyl)-benzolbutanol;

β -(4-Bromphenyl)-2-methoxybenzolbutanol;

15 β -(4-Bromphenyl)-4-chlorbenzolbutanol;

4-Chlor- β -(4-fluorphenyl)-benzolbutanol;

β -(4-Fluorphenyl)-4-methylbenzolbutanol;

4-Brom- β -(2-chlorphenyl)-benzolbutanol;

4-Brom- β -(4-bromphenyl)-benzolbutanol;

20 β -[2-(4-Bromphenoxy)-äthyl]-2,4-dichlorbenzoläthanol;

2,4-Dichlor- β -[3-(3,5-dichlorphenoxy)-propyl]-benzoläthanol;

β -[3-(2-Bromphenoxy)-propyl]-2,4-dichlorbenzoläthanol;

2,4-Dichlor- β -[3-(4-chlor-3-methylphenoxy)-propyl]-benzol-
äthanol;

25 2,4-Dichlor- β -[3-(4-chlor-2-methylphenoxy)-propyl]-benzol-
äthanol;

2,4-Dichlor- β -[3-(2-naphthalenyloxy)-propyl]-benzoläthanol;

β -[3-(2-Brom-4-methylphenoxy)-propyl]-2,4-dichlorbenzol-
äthanol;

- 1 2,4-Dichlor-8- $\sqrt{3}$ -(2,4-dichlor-6-methylphenoxy)-propyl-7-benzoläthanol;
2,4-Dichlor-8- $\sqrt{3}$ -(3-chlor- $\sqrt{1,1'$ -biphenyl]-4-yloxy)-propyl-7-benzoläthanol und
5 2,4-Dichlor-8- $\sqrt{3}$ -(2,4,6-tribromphenoxy)-propyl-7-benzoläthanol.

B e i s p i e l 16

Ein gerührtes und in einem Eisbad gekühltes Gemisch aus
22 Teilen 2,4-Dichlor-8-(cyclohexylmethyl)-benzoläthanol und
10 50 Teilen Pyridin werden 8,8 Teile Methansulfonylchlorid getropft. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur, gießt das Reaktionsgemisch dann in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit Trichlormethan. Die gereinigten Extrakte werden zweimal mit verdünnter Salzsäure und einmal mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert
15 und eingedampft. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus 2,2'-Oxybispropan werden 16,5 Teile 3-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-propylmethansulfonat, F. 105,1°C, erhalten.

20 B e i s p i e l 17

Gemäß Beispiel 16 werden aus den entsprechenden Alkoholen die folgenden Methansulfonate hergestellt:

- 2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hexenylmethansulfonat als Rückstand;
2-(2,4-Dichlorphenyl)-propylmethansulfonat als Rückstand;
25 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutylmethansulfonat als Rückstand;
2-(2,4-Dibromphenyl)-hexylmethansulfonat als Rückstand;
4-Cyclopentyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat;
F. 65,4°C;

- 1 4-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat;
F. 44,4°C;
3-($\sqrt{1,1'$ -Biphenyl)-4-yl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propylmethan-
sulfonat als öliges Rückstand;
- 5 2,4-Bis-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat als öliges
Rückstand;
2,4-Bis-(4-chlorphenyl)-butylmethansulfonat als Rückstand;
4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-methylphenyl)-butylmethansulfonat als
öliges Rückstand;
- 10 2-(4-Bromphenyl)-4-(2-methoxyphenyl)-butylmethansulfonat als
öliges Rückstand.
2-(4-Bromphenyl)-4-(4-chlorphenyl)-butylmethansulfonat als
öliges Rückstand;
4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-butylmethansulfonat als
- 15 öliges Rückstand;
2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-butylmethansulfonat als
öliges Rückstand und
4-(4-Bromphenyl)-2-(2-chlorphenyl)-butylmethansulfonat als
öliges Rückstand.

20

B e i s p i e l 18

Ein Gemisch aus 30,4 Teilen β - $\sqrt{2}$ -(4-Bromphenoxy)-äthyl-2,4-
dichlorbenzoläthanol, 11,5 Teilen Methansulfonylchlorid,
100 Teilen Pyridin und 70 Teilen 2,2'-Oxybispropan wird über
25 Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf gießt man das Re-
aktionsgemisch in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal
mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden nach-
einander mit verdünnter Salzsäure und zweimal mit Wasser gewa-

- 42 -
- 47 -

2735872

- 1 schen, getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei 34 Teile
4-(4-Bromphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat
als Rückstand erhalten werden.

5 B e i s p i e l 19

Gemäß Beispiel 18 werden aus den entsprechenden Alkoholen die
folgenden Methansulfonate hergestellt:

- 5-(3,5-Dichlorphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethan-
sulfonat als Rückstand;
- 10 5-(2-Bromphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat
als Rückstand;
- 5-(4-Chlor-3-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-
methansulfonat als Rückstand.
- 2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2-naphthalenyloxy)-pentylmethansulfo-
15 nat als Rückstand;
- 5-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-
methansulfonat als Rückstand;
- 5-(2-Brom-4-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-
methansulfonat als öliger Rückstand;
- 20 5-(2,4-Dichlor-6-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-
methansulfonat als Rückstand;
- 5-(2-Chlor- $\sqrt{1,1'$ -biphenyl}-4-yloxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-
pentylmethansulfonat als Rückstand;
- 2,4-Bis-(4-bromphenyl)-butylmethansulfonat als öliger Rück-
25 stand; und
- 2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2,4,6-tribromphenoxy)-pentylmethan-
sulfonat als Rückstand.

809807/0761

B e i s p i e l 20

Eine gerührte Suspension aus 3,4 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion in 90 Teilen N,N-Dimethylformamid wird innerhalb 5 Minuten portionsweise mit 6,9 Teilen 1H-1,2,4-Triazol versetzt. Nach 10minütigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man 19,1 Teile 4-Chlor- α -(chlormethyl)-benzylmethanol zu. Das Ganze wird 8 Stunden unter Rühren unter Rückfluß gekocht, worauf man das Reaktionsgemisch abkühlt und in Wasser gießt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, 10 filtriert und eingedampft. Hierauf digeriert man den Rückstand in 2,2'-Oxybispropan, filtriert das Produkt ab und kristallisiert es aus Methylbenzol, wobei 17,3 Teile (77 %) α -(4-Chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol; F. 119°C erhalten werden. 15

B e i s p i e l 21

Ein gerührtes Gemisch aus 14 Teilen 1H-1,2,4-Triazol und 225 Teilen N,N-Dimethylformamid wird mit 6,2 Teilen einer 20 78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt. Beim Nachlassen des Schäumens gibt man 19,5 Teile 2-(2,4-Dichlorphenyl)-propylmethansulfonat zu und rührt weitere 6 Stunden unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird dann abgekühlt und in Wasser gegossen, worauf man das Produkt zweimal mit 25 2,2'-Oxybispropan extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser wäscht, trocknet, filtriert und eindampft und den Rückstand aus Petroläther kristallisiert. Das Produkt wird abfiltriert und getrocknet, wobei 10,2 Teile (58 %)

- 1 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-propyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 79,5°C,
erhalten werden.

B e i s p i e l 22

- 5 Ein gerührtes Gemisch aus 16 Teilen 1H-1,2,4-Triazol in
225 Teilen N,N-Dimethylformamid wird mit 6,8 Teilen einer
78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt, worauf man
das Ganze bis zum Nachlassen des Schäumens rührt. Hierauf
gibt man 23,5 Teile 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutyl-
10 methansulfonat zu und rührt weitere 24 Stunden bei Rückfluß-
temperatur. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch ab,
gießt es in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit
2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden mit Was-
ser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der
15 Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silikagel
unter Verwendung von Trichlormethan/Methanol (98 : 2; V/V)
als Laufmittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufge-
fangen und das Laufmittel wird abgedampft. Hierauf über-
führt man den Rückstand in 2,2'-Oxybispropan in das Nitrat,
20 filtrierte das Salz ab und kristallisiert es aus 4-Methyl-2-
pentanon/2,2'-Oxybispropan um, wobei 18,4 Teile (70 %)
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutyl]-1H-1,2,4-triazol-
nitrat; F. 147,1°C, erhalten werden.

25 B e i s p i e l 23

Gemäß Beispiel 22 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen
geeigneter Methansulfonate anstelle von 2-(2,4-Dichlorphenyl)-
3-methylbutylmethansulfonat die folgenden Triazole und
L Triazolnitratre hergestellt:

809807/0761

-45-
-50-

2735872

- 1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 70,2°C;
1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 62,7°C;
1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dibromphenyl)-hexyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat;
F. 141,7°C;
5 1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol-
nitrat; F. 116,6°C;
1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-4-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol-
nitrat; F. 146,8°C;
1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-heptyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat;
F. 144,6°C;
10 1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-decyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat;
F. 116,6°C;
1- $\sqrt{2}$ -Cyclopentyl-2-(2,4-Dichlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-
triazolnitrat; F. 149,2°C;
15 1- $\sqrt{2}$ -Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol;
F. 79,2°C;
1- $\sqrt{3}$ -Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl]-1H-1,2,4-
triazolnitrat-hemihydrat; F. 124,3°C;
1- $\sqrt{4}$ -Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol;
F. 96,5°C;
20 1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-4-pentenyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat;
F. 139,7°C und
1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-5-hexenyl]-1H-1,2,4-triazol-mono-
nitrat; F. 114,8°C.

25

Beispiel 24

Zu einem gerührten Gemisch aus 3,8 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion und 90 Teilen N,N-Dimethylformamid wird eine Lösung von 21 Teilen 2,4-Bis-(4-chlorphenyl)-butyl-

809807/0761

- 1 methansulfonat in 45 Teilen N,N-Dimethylformamid getropft.
Nach 15minütigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man eine
Lösung von 7,6 Teilen 1H-1,2,4-Triazol in 45 Teilen N,N-Di-
methylformamid zu. Man erhitzt das Gemisch langsam auf
5 100°C und rührt weitere 2 Stunden bei 100°C. Anschließend
gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert das
Produkt mit 1,1'-Oxybisäthan. Der Extrakt wird mit Wasser ge-
waschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige
Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit
10 Trichlormethan/Methanol (97,5 : 2,5; V/V) als Laufmittel ge-
reinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das
Laufmittel abgedampft. Hierauf überführt man den öligen
Rückstand in 2,2'-Oxybispropan in das Hydrochlorid, filtriert
das Salz ab und kristallisiert es aus Methanol/2,2'-Oxybis-
15 propan, wobei 7 Teile (32,5 %) 1- $\sqrt{2}$,4-Bis-(4-chlorphenyl)-
butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 173,4°C, erhalten
werden.

B e i s p i e l 25

- 20 Gemäß Beispiel 24 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen
geeigneter Methansulfonate anstelle von 2,4-Bis-(4-chlor-
phenyl)-butylmethansulfonat die folgenden Triazole und Tri-
azolhydrochloride hergestellt:
1- $\sqrt{3}$ -($\sqrt{1}$,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl]-
25 1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 175,5°C;
1- $\sqrt{4}$ -(4-Chlorphenyl)-2-(4-methylphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-
triazol-hydrochlorid; F. 170°C;
1- $\sqrt{2}$ -(4-Bromphenyl)-4-(2-methoxyphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-
L triazol-hydrochlorid; F. 153,2°C;

- 1 1-[2-(4-Bromphenyl)-4-(4-chlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 87,6°C;
- 1-[4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 171,8°C;
- 5 1-[2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 128,6°C;
- 1-[4-(4-Bromphenyl)-2-(2-chlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 142,6°C und
- 10 1-[2,4-Bis-(4-bromphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 163°C.

B e i s p i e l 26

Ein Gemisch aus 6,9 Teilen 1H-1,2,4-Triazol, 3,4 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion und 90 Teilen N,N-Dimethylformamid wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf gibt man eine Lösung von 19,9 Teilen 5-(2-Brom-4-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat in 45 Teilen N,N-Dimethylformamid zu und rührt weitere 2 Stunden bei 100°C. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, gießt es in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 1,1'-Oxybisäthan. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Das entstandene Nitrat wird abfiltriert und aus Acetonitril/2,2'-Oxybispropan kristallisiert, wobei 13,3 Teile (64 %) 1-[5-(2-Brom-4-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 119,6°C, erhalten werden.

Beispiel 27

Gemäß Beispiel 26 werden aus 1H-1,2,4-Triazol und entsprechenden Methansulfonaten die folgenden Triazolnitratre hergestellt:

- 5 1- $\overline{5}$ -(3,5-Dichlorphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 145,3°C;
- 1- $\overline{4}$ -(4-Bromphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-butyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 144,6°C;
- 1- $\overline{5}$ -(2-Bromphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-1H-1,2,4-
- 10 triazolnitrat; F. 123,2°C;
- 1- $\overline{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2-naphthalenyloxy)-pentyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 136,8°C;
- 1- $\overline{5}$ -(4-Chlor-3-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 140°C;
- 15 1- $\overline{5}$ -(4-Chlor-2-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 123,1°C;
- 1- $\overline{5}$ -(2,4-Dichlor-6-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 153,4°C;
- 1- $\overline{5}$ -(3-Chlor- $\overline{1,1'}$ -biphenyl-4-yloxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-
- 20 pentyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 135,3°C und
- 1- $\overline{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2,4,6-tribromphenoxy)-pentyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 166,5°C.

Beispiel 28

- 25 Eine gerührte Natriummethylatlösung, die vorher aus 3,9 Teilen Natrium und 40 Teilen Methanol hergestellt worden ist, wird mit einem Gemisch aus 12 Teilen 1H-1,2,4-Triazol und 225 Teilen N,N-Dimethylformamid versetzt. Das Methanol wird abdestilliert, bis eine Innentemperatur von 150°C erreicht

- 49 -
- 54 -

2735872

- 1 ist. Nach dem Abkühlen auf 100°C gibt man 18,5 Teilen 2-(2,4-Dichlorphenyl)-hexylmethansulfonat zu und rührt weitere 2 Stunden bei 100°C. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch ab, gießt es in Wasser und extrahiert das Produkt dreimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlormethan als Eluiermittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das Laufmittel wird abgedampft. Hierauf überführt man den Rückstand in 2,2'-Oxybispropan und Petroläther in das Nitrat, filtriert das Salz ab und kristallisiert es aus 2-Propanon/2,2'-Oxybispropan/Petroläther, wobei 11,6 Teile (56 %) 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-hexyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; 15 F. 128,3°C, erhalten werden.

B e i s p i e l 29

Gemäß Beispiel 28 werden folgende Verbindungen hergestellt:

- 1-[4-Cyclopentyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 71°C durch Umsetzen von 1H-1,2,4-Triazol mit 4-Cyclopentyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat und 1-[2,4-Bis-(2,4-dichlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazolhydrochlorid; F. 158,7°C, durch Umsetzen von 1H-1,2,4-Triazol mit 2,4-Bis-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat.

25

B e i s p i e l 30

Eine gerührte Natriummethylatlösung, die vorher aus 1,6 Teilen Natrium und 56 Teilen Methanol hergestellt worden ist,

809807/0781

1 wird mit 4,8 Teilen 1H-1,2,4-Triazol versetzt. Unter Normal-
druck werden 40 Teile Methanol abdestilliert, worauf man
80 Teile 4-Methyl-2-pentanon zugibt und weitere 28 Teile des
Lösungsmittels abdestilliert. Anschließend versetzt man mit
5 22 Teilen 3-(4-Chlorphenyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propylmethan-
sulfonat und 90 Teilen N,N-Dimethylformamid und rührt das
Ganze unter Rückfluß über Nacht. Dann läßt man das Reaktions-
gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, gießt es in Wasser und
extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die
10 vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen und
hierauf mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure ver-
setzt. Das entstehende Nitrat wird abfiltriert und aus
4-Methyl-2-pentanon kristallisiert, wobei 6,6 Teile (27 %)
1- $\sqrt{3}$ -(4-Chlorphenyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl]-1H-1,2,4-
15 triazolnitrat; F. 174,8°C, erhalten werden.

B e i s p i e l 31

Gemäß Beispiel 30 wird 1- $\sqrt{3}$ -(2-Bromphenyl)-2-(2,4-dichlor-
phenyl)-propyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 168,4°C; durch Um-
20 setzen von 1H-1,2,4-Triazol mit 3-(2-Bromphenyl)-2-(2,4-
dichlorphenyl)-propylmethansulfonat hergestellt.

B e i s p i e l 32

Ein Gemisch aus 5,2 Teilen α -(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-
25 triazol-1-äthanol, 45 Teilen N,N-Dimethylformamid und 45 Teil-
len Benzol wird bis zur vollständigen Lösung gerührt. Nach
dem Abkühlen in einem Eisbad gibt man portionsweise 1 Teil
einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion zu und rührt
das Ganze, bis die Gasentwicklung aufhört. Hierauf gibt man

1 2,75 Teile 1-Brompropan zu und rührt zunächst weitere
2 Stunden unter Kühlung in einem Eisbad und schließlich
über Nacht bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird
dann in Eiswasser gegossen und das Produkt mit 1,1'-Oxybis-
5 äthan extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, ge-
trocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand
wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlor-
methan/Methanol (95 : 5; V/V) als Eluiermittel gereinigt. Die
reinen Fraktionen werden aufgefangen und das Eluiermittel
10 wird abgedampft. Hierauf überführt man den öligen Rückstand
in 2,2'-Oxybispropan in das Nitrat, filtriert das Salz ab
und kristallisiert es 2-Propanol/2,2'-Oxybispropan. Es wer-
den 2,5 Teile (34,4 %) 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-
äthyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 140°C, erhalten.

15

B e i s p i e l 33

Gemäß Beispiel 32 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen
geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen
hergestellt:

- 20 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-äthoxyäthyl]-1H-1,2,4-triazol-
nitrat; F. 136,7°C;
- 1-[2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-
nitrat; F. 148,1°C;
- 25 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(hexyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-
nitrat; F. 140,1°C;
- 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(heptyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-
triazolnitrat; F. 139,2°C und

- 1 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 132,5°C.

B e i s p i e l 34

- 5 Ein Gemisch aus 4,5 Teilen α -(4-Chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol, 50 Teilen Dimethylsulfoxid und 45 Teilen Benzol wird bis zur vollständigen Lösung gerührt. Hierauf gibt man 1 Teil einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion zu und rührt bis zum Nachlassen des Schäumens. Nach weiterem
- 10 1stündigem Rühren und Erwärmen auf 40 bis 50°C kühlt man das Gemisch auf Raumtemperatur ab und gibt 5,4 Teile Bromäthan zu. Man rührt das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur, gießt es in Eiswasser und extrahiert das Produkt mit 1,1'-Oxybisäthan. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet,
- 15 filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlormethan/Methanol (95 : 5; V/V) als Eluiermittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das Eluiermittel wird abgedampft. Hierauf überführt man den öligen Rückstand in
- 20 2,2'-Oxybispropan/Hexan (1 : 5; V/V) in das Nitrat, filtriert das Salz ab und kristallisiert es aus 2-Propanol/Hexan, wobei 3 Teile (47,6 %) 1-[2-(4-Chlorphenyl)-2-äthoxyäthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 118,7°C, erhalten werden.

25 B e i s p i e l 35

Gemäß Beispiel 34 werden unter Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen hergestellt:

- 1 1-[2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 107,1°C;
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(pentyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 149°C;
5 1-[2-(4-Chlorphenyl)-2-(pentyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 110,5°C;
1-[2-(4-Chlorphenyl)-2-(hexyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 117,6°C; und
1-[2-(4-Chlorphenyl)-2-(heptyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-
10 mononitrat; F. 118,3°C.

B e i s p i e l 36

- Ein Gemisch aus 5,2 Teilen α -(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol, 50 Teilen Dimethylsulfoxid und 45 Teilen
15 Benzol wird bis zur vollständigen Lösung gerührt. Hierauf gibt man 1 Teil einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion zu und rührt bis zum Nachlassen der Gasentwicklung. Nach 1stündigem Rühren bei 40 bis 50°C werden 2,3 Teile 3-Chlor-1-propin zugegeben. Hierauf rührt man über Nacht bei Raumtemperatur, gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser und extrahiert das Produkt mit 1,1'-Oxybisäthan. Der Extrakt wird mit
20 Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlormethan/Methanol (95 : 5; V/V) als Eluiermittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und
25 das Eluiermittel wird abgedampft. Durch Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur verfestigt sich der Rückstand. Das Produkt wird abfiltriert und aus 2,2'-Oxybispropan kristal-

1 lisiert, wobei 2 Teile (33,3 %) 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propinyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 84°C, erhalten werden.

5 B e i s p i e l 37

Ein Gemisch aus 5,2 Teilen α -(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol, 50 Teilen Dimethylsulfoxid und 45 Teilen Benzol wird bis zur vollständigen Lösung gerührt. Hierauf gibt man 1 Teil einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion zu und rührt beim Nachlassen des Schäumens eine weitere
10 Stunde bei 40 bis 50°C. Anschließend gibt man 3,8 Teile Dimethylsulfat zu und rührt das Ganze über Nacht bei Raumtemperatur. Hierauf gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser und extrahiert das Produkt mit 1,1'-Oxybisäthan. Der Extrakt
15 wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlormethan/Methanol (95 : 5; V/V) als Eluiermittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das Eluiermittel wird abgedampft. Man überführt
20 den öligen Rückstand in 2,2'-Oxybispropan in das Nitrat, filtriert das Salz ab und kristallisiert es aus 2-Propanol/2,2'-Oxybispropan, wobei 3 Teile (44,7 %) 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-methoxyäthyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 145,7°C, erhalten werden.

25

B e i s p i e l 38

Ein Gemisch aus 3,2 Teilen α -(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanolnitrat, 2,4 Teilen 1-Chlor-2-(chlormethyl)-

- 1 benzol, 1,5 Teilen einer 50prozentigen Natriumhydriddispersion, 70 Teilen Dimethylsulfoxid und 63 Teilen Benzol wird
2 1/2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf gibt man
Wasser zu und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybis-
5 propan. Anschließend wäscht man den Extrakt zweimal mit Wasser und trennt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck
ab. Der Rückstand wird aus 2,2'-Oxybispropan kristallisiert, wobei 3 Teile 1-{2-[(2-Chlorphenyl)-methoxy]-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl}-1H-1,2,4-triazol; F. 106,4°C erhalten werden.

10

B e i s p i e l 39

- Gemäß Beispiel 38 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen in Form der freien Basen bzw. durch Umsetzen der freien Basen mit Salpetersäure in Form der Nitrate hergestellt:
- 15 1- 2-[(4-Chlorphenyl)-methoxy]-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl - 1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 164,9°C;
- 1- {2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-[(2,4-dichlorphenyl)-methoxy]-äthyl}-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 170°C und
- 20 1- {2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-[(2,6-dichlorphenyl)-methoxy]-äthyl}-1H-1,2,4-triazol; F. 126,3°C.

B e i s p i e l 40

- Gemäß Beispiel 10 wird aus 2,4-Dibrombenzolacetonitril
- 25 2,4-Dibrombenzolessigsäuremethylester, Kp. 105 bis 110°C/0,1 Torr hergestellt.

1 B e i s p i e l 41

Gemäß Beispiel 13 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen hergestellt:

- 5 2,4-Dibrom-β-(2-methylpropyl)-benzoläthanol als Rückstand;
2,4-Dibrom-β-(1-methyläthyl)-benzoläthanol als Rückstand und
2,4-Dibrom-β-(1-methylpropyl)-benzoläthanol als Rückstand.

 B e i s p i e l 42

- 10 Gemäß Beispiel 16 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen hergestellt:

$\sqrt{2}$ -(2,4-Dibromphenyl)-4-methylpentyl]-methansulfonat als Rückstand;

- 15 $\sqrt{2}$ -(2,4-Dibromphenyl)-3-methylbutyl]-methansulfonat als Rückstand und

$\sqrt{2}$ -(2,4-Dibromphenyl)-3-methylpentyl]-methansulfonat als Rückstand.

20 B e i s p i e l 43

Gemäß Beispiel 32 werden durch Umsetzen von (2-Methylpropyl)-methansulfonat mit α-(4-Chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol bzw. α-(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol die folgenden Verbindungen hergestellt:

- 25 1- $\sqrt{2}$ -(4-Chlorphenyl)-2-(2-methylpropoxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 114,5°C und
1- $\sqrt{2}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-methylpropoxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 148°C.

B e i s p i e l 44

Gemäß Beispiel 34 wird 1-[2-(4-Chlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 100,4°C durch Umsetzen von α -(4-Chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol mit 3-Brom-1-propen hergestellt.

B e i s p i e l 45

Gemäß Beispiel 22 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen hergestellt:

1-[2-(2,4-Dibromphenyl)-4-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 153,6°C;

1-[2-(2,4-Dibromphenyl)-3-methylbutyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 142,9°C;

1-[2-(4-Chlorphenyl)-2-(1-methyläthoxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 135,3°C;

1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1-methyläthoxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 146,1°C; und

1-[2-(2,4-Dibromphenyl)-3-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 131,8°C.